

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-251181

(43)Date of publication of application : 03.10.1995

(51)Int.Cl. C02F 1/52
B01D 21/01
B01D 21/01

(21)Application number : 06-042084 (71)Applicant : RAITO KOGYO CO LTD

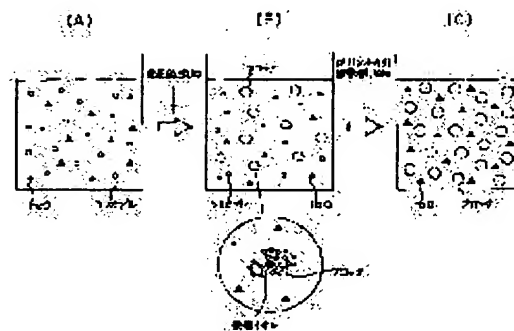
(22)Date of filing : 14.03.1994 (72)Inventor : OBOKATA SATOSHI
IIO MASATOSHI

(54) TREATMENT OF SILICA SOL-CONTAINING WASTE WATER

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the total treating cost and to excel in safety by treating waste water generated at a site of construction, removing a silica component and discharging only natural water, as it is, to a sewer system, etc.

CONSTITUTION: A divalent or trivalent metallic salt is added to the waste water incorporating a silica sol indicating acidity and also an alkali pH regulator is added and the silica component in the waste water is flocculated and the flocculated material is removed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3175805

[Date of registration] 06.04.2001

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 5 1 1 8 1

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 10 月 3 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C02F 1/52	ZAB	K		
B01D 21/01	ZAB			
	102	8616-4D		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 4 2 0 8 4

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 3 月 1 4 日

(71) 出願人 0 0 0 1 1 5 4 6 3
ライト工業株式会社
東京都千代田区九段北 4 丁目 2 番 3 5 号

(72) 発明者 小保方 聡
東京都千代田区九段北 4 丁目 2 番 3 5 号
ライト工業株式会社内

(72) 発明者 飯尾 正俊
東京都千代田区九段北 4 丁目 2 番 3 5 号
ライト工業株式会社内

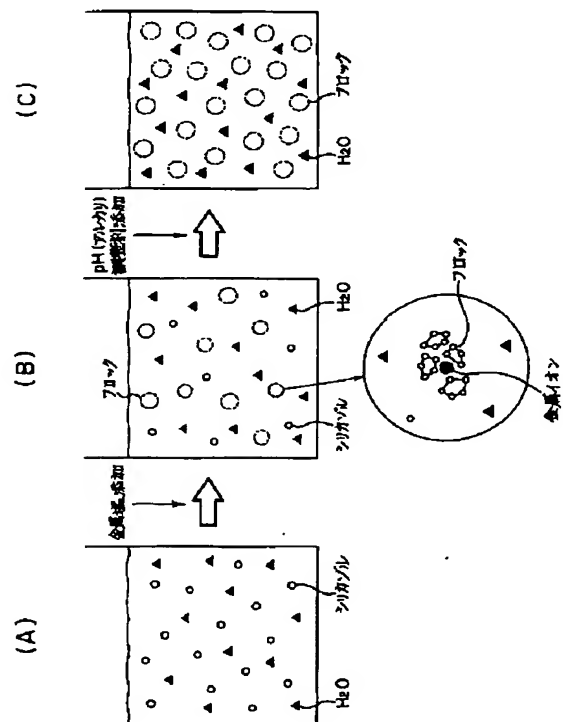
(74) 代理人 弁理士 永井 義久

(54) 【発明の名称】 シリカゾル含有排水の処理方法

(57) 【要約】

【目的】 発生する工事現場で排水を処理して、シリカ分は除去し、中性の水のみをそのまま下水道などに放流することにより、全体的にみた場合の処理コストを低減するとともに、安全性に優れたものとする。

【構成】 酸性を示すシリカゾルを含有する排水に、2 価または 3 価の金属塩を添加するとともに、アルカリの pH 調整剤を添加して、排水中のシリカ分をフロック化し、このフロックを除去する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】酸性を示すシリカゾルを含有する排水に、2 価または 3 価の金属塩を添加するとともに、アルカリの pH 調整剤を添加して、排水中のシリカ分をフロック化し、このフロックを除去することを特徴とするシリカゾル含有排水の処理方法。

【請求項 2】酸性を示すシリカゾルを含有する排水に、2 価または 3 価の金属塩を添加するとともに、アルカリの pH 調整剤を添加した後、さらに高分子凝集剤を添加し、排水中のシリカ分をフロック化し、このフロックを除去することを特徴とするシリカゾル含有排水の処理方法。

【請求項 3】金属塩として塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウムを用いる請求項 1 または 2 記載のシリカゾル含有排水の処理方法。

【請求項 4】pH 調整剤として水酸化ナトリウムを用いる請求項 1 または 2 記載のシリカゾル含有排水の処理方法。

【請求項 5】pH 調整剤の添加により pH を 8 ~ 11 とする請求項 1 または 2 記載のシリカ含有排水の処理方法。

【請求項 6】シリカゾルが、酸性反応剤の水溶液に水ガラスを添加したものである請求項 1 または 2 記載のシリカゾル含有排水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、薬液注入工事現場において発生するシリカゾル含有排水の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】地盤の安定化のための薬液注入工法に用いられる水ガラス系注入材は、一般的には、水ガラスに反応剤を添加するものが主流であったが、近年においては、特公昭 58-15519 号に示されているように、酸性反応剤の水溶液に対して水ガラスを添加した、いわゆるシリカライザーや、いわゆるクリーンロックも汎用されている。この種のシリカゾル系薬液は、酸性または中性を示す。

【0003】前述のシリカライザーは、作液時の pH の設定により、ゲルタイムが大きく変化する。たとえば pH = 2 に設定した場合、土中で約 40 分、空気中で約 30 時間でゲル化する。したがって、1 ショット工法における緩結性グラウトとして好適に用いることができる。また、pH を中性領域で作液すると、ゲルタイムが短くなり、2 ショット工法における瞬結性グラウトとしても用いることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、一般に、グラウト注入工事においては必然的にブロー排水が生じ、また、残液の処理が問題となる。特に、いま対象とするシリカゾル系薬液を用いる場合には、通常は酸性を示すの

で、中和処理が必要となるとともに、約 50 倍の水で希釈したとしても、水中でホモゲル化する性質を有し、このまま河川や下水道等に放流すると、シリカ分が水中に浮遊し、白濁を招く。したがって、通常は、300 ~ 400 倍の水により希釈して、たとえばシリカ分として 100 ppm 程度に下げて放流することが必要となる。

【0005】しかしながら、現実には、この種の大量の水による希釈は、経済的でないので、発生する排水は、いずれゲル化した有害性が少ないので、バキューム車により搬出し、埋め立て現場や産業廃棄物場に投棄するのが一般的である。

【0006】一方で、シリカゾル系薬液は、50 ~ 70 % 程度が水であるので、これをバキューム車により搬出することは、容量的に経済的でない。

【0007】したがって、本発明の課題は、最終処分場の確保の困難性に鑑み、発生する工事現場で排水を処理して、シリカ分は除去し、中性の水のみをそのまま下水道などに放流することにより、全体的にみた場合の処理コストを低減するとともに、安全性に優れたものとするにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための第 1 の発明は、酸性を示すシリカゾルを含有する排水に、2 価または 3 価の金属塩を添加するとともに、アルカリの pH 調整剤を添加して、排水中のシリカ分をフロック化し、このフロックを除去することを特徴とするものである。

【0009】また、第 2 の発明は、酸性を示すシリカゾルを含有する排水に、2 価または 3 価の金属塩を添加するとともに、アルカリの pH 調整剤を添加した後、さらに高分子凝集剤を添加し、排水中のシリカ分をフロック化し、このフロックを除去することを特徴とするシリカゾル含有排水の処理方法。

【0010】上記の発明において、金属塩として塩化マグネシウム、塩化カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸アルミニウムを、pH 調整剤として水酸化ナトリウムを用いることができる。

【0011】また、pH 調整剤の添加により液の pH を 8 ~ 11 とするのが好ましい。また、シリカゾルが、酸性反応剤の水溶液に水ガラスを添加したものである排水を対象とすることができる。

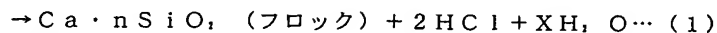
【0012】

【作用】酸性反応剤の水溶液に水ガラスを添加した酸性域のシリカゾル、たとえば前述のシリカライザーは、一般式 $H_2SiO_3 \cdot XH$ 、 O で示すヒドロゾルであり、このヒドロゾルは模式的に図 1 の (A) に示すように、シリカゾルが水に分散された状態である。

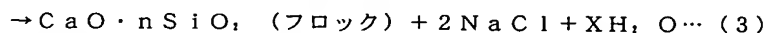
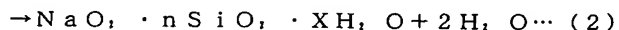
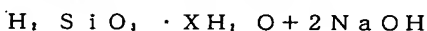
【0013】このシリカゾルを含有する排水に対して 2 ~ 3 価の金属塩が添加される。ここで使用する 2 ~ 3 価の金属値は、シリカ分 (SiO_2) と化学的に結合する

ものと、シリカ分と化学的結合はしないが、水酸基と結合してフロック（水酸化物）を生成して物理的にフロック中にシリカ分を取り込むものとに分けられる。化学的結合するものは塩化カルシウムなどであり、化学結合しないものは塩化マグネシウムや硫酸アルミニウムなどを代表的に例示できる。

【 0 0 1 4 】シリカ分と化学結合する金属塩として、た



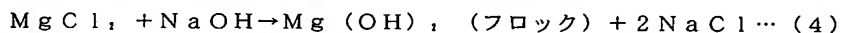
この反応はアルカリ側でなくても生じ、シリカ分と化学結合してフロックが生成されるものの、アルカリの pH 調整剤を添加することによって、次記の反応式により完全にフロック化できる。すなわち、アルカリ添加によ



アルカリ添加による pH が 11 を超えると Ca イオンが溶液中でイオンとして存在できないので、pH は 11 とする。2 ～ 3 価の金属塩とアルカリとの添加順序にフ

【 0 0 1 5 】他方、アルカリ溶液中で水酸基と結合しフロック（水酸化物）を生成する 2 ～ 3 価の金属塩における反応は、たとえば塩化マグネシウム $MgCl_2$ を例示として説明すると、次のとおりである。

【 0 0 1 6 】すなわち、この種の金属塩を使用したシリ



このフロックの生成のためには、アルカリ剤の添加が必要であるが、pH が 11 を超えると折角生成したフロックが溶解しやすくなるため、pH が 11 以下とされる。同様のフロック生成機構を示すものに、硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ などもある。

【 0 0 1 7 】本発明において用いる金属塩としては、2 価または 3 価の金属塩であり、これらは当然に併用して添加することができる。金属塩の添加量としては、シリカ分が 1 % 含有する排水を基準として、5 ～ 40 kg / m^3 、特に 30 ～ 40 kg / m^3 が好ましい。添加量は、後に、フロックを排水から分離したときに、排水中に含有されるシリカ分残量により決定されるが、現実には排水基準がないので、一義的には決定されないものの、好ましくはシリカ分が排水中に 100 ppm 以下があることが望まれ、この程度の排水を得るためには、少なくとも 5 kg / m^3 の添加が好ましいからである。金属塩の添加量をより多くしても、効果が飽和する。したがって、40 kg / m^3 を超える添加量は必要ではない。

【 0 0 1 8 】添加するアルカリ剤としては、水酸化ナトリウムのほか、炭酸水素ナトリウム、水酸化カルシウムなど適宜のアルカリでよいことを本発明者らは確認済である。アルカリ剤の添加量は、対象とするシリカゾル含有排水の pH および添加後の目標 pH により決定する。

たとえば塩化カルシウム $CaCl_2$ を添加すると下記反応式によってフロックを生成する。このフロックの生成状態を模式的に同図 (B) に示す。すなわち、塩化カルシウムの添加により、金属イオンが媒体となり、いくつかのシリカ分が凝集により結合し、金属イオンの周りにシリカ分の結合団が生成し、フロックになるものである。

り、同図 (C) に示すように、シリカ分のフロック化がさらに進行し、一部はフロックの巨大化が生じ、結果としてシリカ分の全量がフロック化される。

カ分のフロック化は、反応式では表わすことができず、明確な説明は困難であるが、およそ以下のようにして生じるものと考えられる。塩化マグネシウム $MgCl_2$ とアルカリ剤として水酸化ナトリウム $NaOH$ をシリカゾル含有排水に添加すると、下記反応式により水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ (フロック) が生成される。そして、この水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ (フロック) の生成過程にシリカ分が物理的に取り込まれ、シリカ分を含有したフロックを生成する。

【 0 0 1 9 】対象の排水のシリカ分がたとえば 1 % 以上の場合には、予め水で希釈して、1 % 程度に調整した後に、金属塩およびアルカリ剤の添加を行うことができる。この理由は、シリカ分 1 % 以上の排水にアルカリ調整剤を添加すると、排水全体がゲル状になってしまい、フロックの生成が阻害されるからである。

【 0 0 2 0 】金属塩またはさらにアルカリ剤の添加を行った後に、高分子凝集剤を添加することは有効である。この高分子凝集剤としては、アニオン系、カチオン系または非イオン系の各種のものを単独であるいは併用して用いることができるが、特に好適にはカチオン系のものである。この高分子凝集剤の添加により、先に生成したフロックを包み込んでコーティングするようになり、フロックの分離または崩壊を防止できる利点がある。高分子凝集剤の添加量としては、5 ～ 30 リットル / m^3 とするのが好ましい。

【 0 0 2 1 】フロックが生成した液に対して、フロックの分離を行う。この分離のために、単純でかつ容易に行える手段としては濾過である。濾過装置としては、ドラムフィルターやベルトプレスなどの適宜の装置を用いることができる。たとえば、通気度が 1000 cc / min / cm^2 の布フィルターを用いると、シリカフロックは通過せず、かつ目詰まりも生じない。除去したフロック分

は、ダンプトラックにより最終処分場に廃棄できる。この場合、減量化されているので、対象排水をそのまま運搬する場合に比較して、運送費用はきわめて少なくできる。濾液は、そのままあるいは中和処理した後、下水道または河川に放流することができる。

【 0 0 2 2 】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明の効果を明らかにする。

<実験例 1> シリカ (SiO_2) 分を 1 % 以下に希釈し

た pH 3 のシリカゾル含有排水に対して、表 1 に示す 3 種類の 2 ~ 3 価の金属塩を 5 ~ 40 g / l の範囲において添加量を変えて添加した後、アルカリ調整剤として水酸化ナトリウム NaOH の 48 % 溶液を 12.5 ml / l の割合で添加しシリカ分をフロック化して、フロック分を除去した分離水の残留 SiO_2 濃度の変化を調べた。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 3 】

【表 1】

No.	2~3価の 金 属 塩	添加量 (g/l)	PH値	残留 SiO_2 濃度 (mg/l)
A-1	塩化マグネシウム MgCl_2	5	10.9	1570.5
-2		10	10.5	1020.8
-3		20	8.7	112.1
-4		30	8.4	96.3
-5		40	8.3	90.2
B-1	塩化カルシウム CaCl_2	5	10.8	535.7
-2		10	10.2	272.0
-3		20	9.9	124.3
-4		30	9.7	102.5
-5		40	9.6	93.2
C-1	硫酸鉄(II)水酸化物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$	5	11.1	1407.7
-2		10	10.8	998.2
-3		20	8.9	115.3
-4		30	8.5	98.5
-5		40	8.3	90.6

【 0 0 2 4 】 <実験例 2> 実験例 1 と同一のシリカゾル含有排水に対して、2 ~ 3 価の金属塩を (塩化マグネシウム MgCl_2 、塩化カルシウム CaCl_2) 30 g / l と水酸化ナトリウム NaOH 48 % 溶液 10 ml / l を添加した後、さらに高分子凝集剤を添加量を変えて添加し、実験例 1 と同様に分離水 SiO_2 濃度を測定した

結果を表 2 に示す。高分子凝集剤はアニオン系の第一工業製薬社製の商品名「ハイセット」を使用して行った。結果を表 2 に示す。高分子凝集剤を添加することによって、 SiO_2 の除去率が若干高まることが判る。

【 0 0 2 5 】

【表 2】

No.	2～3価の 金 属 塩	アルカリ調整剤 添加量 (ml/1) NaOH 48% 溶液	高分子凝集剤 添加量 (ml/1)	PH値	残留SiO ₂ 濃度 (mg/1)
2-1	塩化マグネシウム MgCl ₂ 添加量 (30g/1)	10	5	8.4	96.3
-2		10	10	8.4	96.0
-3		10	30	8.4	97.2
-4	塩化カルシウム CaCl ₂ 添加量 (30g/1)	10	5	9.7	99.8
-5		10	10	9.7	99.0
-6		10	30	9.7	98.3

【0026】＜実験例3＞実験例1と同一のシリカゾル含有排水に対して、2～3価の金属塩を（塩化マグネシウムMgCl₂、塩化カルシウムCaCl₂）30g/1を添加した後、水酸化ナトリウムNaOHの48%溶液5～20ml/1を添加量を変えて添加して分離水の残留SiO₂濃度を測定することによって、pH値の違

いによる残留SiO₂濃度の変化の変化を調べた結果を表3に示す。アルカリ調整剤の添加量（pH値の変化）によりフロック生成率が異なることが判る。

【0027】

【表3】

No.	2～3価の 金 属 塩	アルカリ調整剤 添加量 (ml/1) NaOH 48% 溶液	PH値	残留SiO ₂ 濃度 (mg/1)
3-1	塩化マグネシウム MgCl ₂ 添加量 (30g/1)	0	2.0	10,100
-2		5	6.6	2,020
-3		10	8.4	96.3
-4		20	11.4	220.0
-5	塩化カルシウム CaCl ₂ 添加量 (30g/1)	0	2.0	3,570
-6		5	7.7	580.2
-7		10	9.7	102.5
-8		20	11.8	105.3

【0028】＜実験例4＞SiO₂含有量の異なるシリカゾル含有排水に対して、塩化マグネシウムMgCl₂、30g/1と水酸化ナトリウムNaOHの48%溶液10ml/1を添加して分離水の残留SiO₂濃度を測定した結果を表4に示す。SiO₂分1%以上の排水では

ゲルしてしまい、SiO₂分が除去できないことが判る。

【0029】

【表4】

No.	2～3価の 金 属 塩	排水中の SiO ₂ 含有量 (%)	アルカリ調整剤 添加量 (ml/1) NaOH 48% 溶液	PH値	残留SiO ₂ 濃度 (mg/1)
4-1	塩化マグネシウム MgCl ₂ 添加量 (30g/1)	10	10	—	—
-2		5	10	—	—
-3		1	10	8.4	96.3
-4		0.5	10	8.5	90.2

【 0 0 3 0 】

【発明の効果】 以上のとおり、本発明によれば、注入現場等で発生したシリカゾル含有排水を、簡易かつ効率的に、河川等に排水できる程度にまで処理することが可能

となるなどの利点をもたらされる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係るシリカゾル含有排水処理に伴う反応の概念図である。

【図 1】

